(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-302227

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 0 9 B 67/08

C 0 9 B 67/08

 \mathbf{C}

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平7-110723

(71)出願人 000229209

(22)出顧日

平成7年(1995)5月9日

日本チパガイギー株式会社 兵庫県宝塚市美幸町10番66号

(72)発明者 坪川 紀夫

新潟県新潟市寺尾台3丁目4番15号

(72)発明者 山本 宏

兵庫県宝塚市泉町22-5

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 グラフト化された有機顔料の製造法

(57)【要約】

【構成】 有機顔料表面に導入した、ラジカル種にビニ ルモノマーをラジカル重合させるか、有機顔料にリビン グポリマーを反応させて、グラフト化された有機顔料を 得る。

【効果】 媒体中で優れた分散安定性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機顔料表面に導入したラジカル発生種 にビニルモノマーをラジカル重合させることを特徴とす る、有機顔料表面にビニルポリマーがグラフト化された 有機顔料の製造法。

【請求項2】 ラジカル発生種がパーオキシエステル又はアゾ化合物である、請求項1の製造法。

【請求項3】 有機顔料表面に導入したカチオン発生種にモノマーをカチオン重合させることを特徴とする、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された有機顔料の製 10 造法。

【請求項4】 カチオン発生種がカルボキシル基、アシリウム・パークロレート基又はアシルクロリド基である、請求項3の製造法。

【請求項5】 有機顔料表面に導入したアニオン発生種にモノマーをアニオン重合させることを特徴とする、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された有機顔料の製造法。

【請求項6】 有機顔料表面のアミノ基にN-カルボキシーα-アミノ酸無水物を反応させてアニオン開環重合 20させることを特徴とする、有機顔料表面にポリアミノ酸(CO-CH(R)-NH),がグラフト化された有機顔料の製造法。

【請求項7】 有機顔料表面のアミノ基にリビングポリマーを反応させることを特徴とする、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された有機顔料の製造法。

【請求項8】 リビングポリマーがイソブチルービニル エーテル又は2ーメチルー2ーイソオキサゾリンのカチ オン重合により得られる、請求項7の製造法。

【請求項9】 有機顔料が、ペリレン顔料、キナクリド 30 ン顔料、アゾ顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、インジゴ顔料、キノフタロン顔料又はピロロピロール顔料である、請求項1~8のいずれか1項の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された分散性、相溶性が改善された有機 顔料に関する。

[0002]

【従来の技術】有機顔料を合成樹脂、インキ、塗料等に配合し着色する場合に、媒体中の分散性や樹脂との相溶性が問題になる。従来これを改善するため、顔料表面をアニオン性高分子化合物とカチオン性界面活性剤又はカチオン性高分子化合物との反応生成物で被覆固定させる方法(特開昭55-120664号)、顔料粒子をビニル重合体又はセルロース重合体で被覆する方法(特開平5-222313号)等が知られている。また、アニオ

ン性又はカチオン性乳化剤及び還元剤の存在下に水相中で顔料にビニルモノマーをグラフト重合させる方法 (特開昭52-135337号)が知られているが、分散性等が充分なものではない。

[0003]

【課題を解決するための手段】本発明は、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された有機顔料の製造方法であって、次のいくつかの方法により実施することができる。

- (A) 有機顔料表面に導入したラジカル種にビニルモノマーをラジカル重合させる方法。
- (B) 有機顔料表面に導入したカチオン発生種にモノマーをカチオン重合させる方法。
- (C) 有機顔料の表面に導入したアニオン発生種にモノマーをアニオン重合させる方法。又は有機顔料表面のアミノ基にN-カルボキシーα-アミノ酸無水物を反応させてアニオン開環重合させる方法。
- (D) 有機顔料表面のアミノ基にリビングポリマーを反応させる方法。
- 【0004】A法、B法及びC法を実施するに際して、有機顔料表面にラジカル種、カチオン種又はアニオン種を導入するには、アシルクロリド基を介して行うことができる。アシルクロリド基の導入は、ジカルボン酸ジクロリド、例えばテレフタル酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリドと有機顔料とを、ベンゼン、トルエン、キシレン、THF、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ヘキサン、エーテルのような溶媒中で、ピリジンの存在下に40~80℃で30分~16時間反応させることにより、有機顔料表面の1級アミン又は2級アミンのN原子にアシルクロリドが結合したものが得られる。このものは20~40℃で2~18時間乾燥する。

【0005】A法

A法はラジカル重合法であり、前述の有機顔料に結合したアシルクロリドに導入すべきラジカル発生種としては、例えば t ーブチルハイドロパーオキシド及びアゾ化合物があげられる。アゾ化合物としては、2、2′ーアゾビス〔2ーヒドロキシメチルプロピオニトリル〕、2、2′ーアゾビス〔(イミダゾリンー2ーイル)プロパン〕が用いられる。この反応は、水酸ナトリウムのような塩基の存在下に、上記有機溶媒中で反応させる。ラジカル種として t ーブチルハイドロパーオキシドを用いた場合の反応式は次のとおりであり、t ーブチルパーオキシエステル基が導入された有機顔料(1)が得られる。得られた顔料(1)は濾過し、メタノール、アセトン等で洗浄後、室温にて真空乾燥して保存することができる。

[0006]

【化1】

【0007】次にこの顔料(1)をビニルモノマーと混合し、窒素気流下に撹拌しつつ $50\sim120$ ℃で10分~10時間加熱して、ラジカル重合させる。この反応は次式に示すとおりであり、パーオキシド開始剤の分解に*

*より開始された連鎖は次々とモノマーを付加して成長する。

【0008】 【化2】

【0009】B法

B法はカチオン重合法であり、前述の有機顔料表面に結合したアシルクロリドをそのまま用いることができる。 更に別のカチオン種を導入するには、例えば2,4,6 ートリヒドロキシ安息香酸と反応させることにより対応 30 する安息香酸エステルを、また、銀パークロレート (A※

※ $gClO_4$)を反応させることによりアシリウム・パークロレート($R-CO^+ClO_4$)を生成させることにより行うことができる。この反応は次式に示すように、【0010】

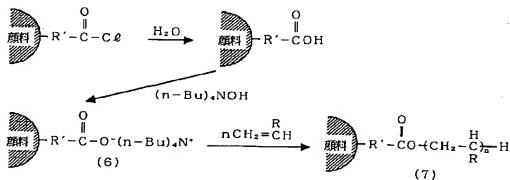
[化3]

*【0012】C法

C法はアニオン重合法であり、アニオン種の生成は、次の反応式に示すように、

6

[0013] 【化4】



【0014】前述の有機顔料表面に結合したアシルクロリドを加水分解後、例えばテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを反応させることにより行なうことができる。生成した $R-COO^-(n-Bu)_4N^+(6)$ を開始剤として、ビニルモノマーとアニオン重合させることによりグラフト化された有機顔料(7)が得られる。また例えば有機顔料にN-カルボキシー $\alpha-$ アミノ酸無水物を反応させてアニオン重合させると、環が開裂して生成したポリアミノ酸($CO-CHR-NH)_n$ が有機顔料表面%

※のアミノ基に結合してグラフト化される。

【0015】D法

20 D法は有機顔料にリビングポリマーを反応させる方法である。

【0016】 ①リビングポリマーとして用いるイソブチルビニルエーテルのポリマーカチオン(8)の製造は次式により示される。

【0017】 【化5】

【0018】即ち、イソブチルビニルエーテル(IBVE)をトリフルオロ酢酸と、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、THF、エタノール、アセトンのような溶媒中で反応させ、この反応生成物に塩化亜鉛を加えて $-10\sim120$ ℃で $20分\sim30$ 時間反応させて重合させることによりリビングポリマー(8)が得られる。

★【0019】得られたリビングポリマー(8)に有機顔料を加えて反応させることにより、次式に示すように顔料の1級アミノ基又は2級アミノ基にイソブチルビニルエーテルポリマーが結合し、グラフト化された有機顔料(9)が生成する。

【0020】 【化6】

(8)

【0021】②リビングポリマーとして用いる2-メチル-2-イソオキサゾリン (MeOZO) のポリマー 50

(10) は、次式に示すようにMeOZOをpートルエ 50 ンスルホン酸(MeOTs)の存在下にアセトニトリル

中で反応させることにより製造される。

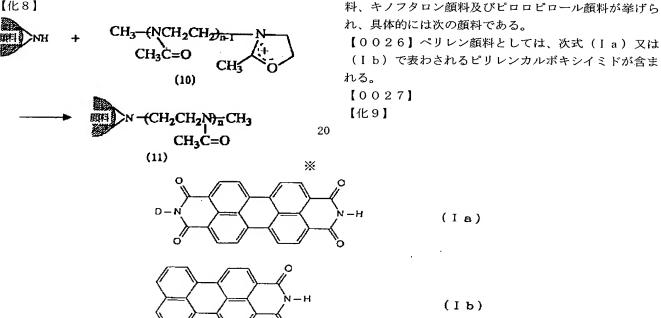
*【化7】

[0022]

【0023】得られたリビングポリマー(10)に有機 顔料を加えて次式で示すように反応させることにより、 ポリMeOZOでグラフト化された有機顔料(11)が 10 レン顔料、キナクリドン顔料、アゾ顔料、アントキラキ 得られる。

[0024]

【化8】



【0028】 (式中、Dは水素原子、C₁ - C₆ アルキ ル基、フェニル基又はハロゲン又はC」-C4アルキル で置換されていてもよいベンジル基もしくはフェネチル 基を示す)

★【0029】キナクリドン顔料としては、次式 (II) で 表わされるものが含まれる。

[0030]

【化10】

【0031】 (式中、R1 及びR2 は、それぞれ水素原 子、ハロゲン原子、C₁ - C₁₈アルキル基、C₁ - C₄ アルコキシ基又はフェニル基を示し、Dは前述と同じ) 【0032】ジオキサジン顔料としては、次式(III)で 表わされるものが含まれる。

[0033]

【化11】

8

※【0025】有機顔料としては、特に1級アミノ基又は

2級アミノ基を有する有機顔料が好ましく、例えばペリ

ノン顔料、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料、イ

ソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、インジゴ顔

【0034】 (式中、R₃ は水素原子、ハロゲン原子又はC₁ - C₁₈アルキル基を示し、Dは前述と同じ)

【0035】イソインドリン顔料としては、式 (IV)、*

* (V) 又は (VI) で表わされるものが含まれる。

10

[0036]

【化12】

【0037】 (式中、R4は

[0038]

【化13】

【0039】を示し; Rs は水素原子、C₁ - C₁₈アル キル基、ベンジル基又は式

[0040]

【化14】

【0044】 (式中、R₁₁は水素原子、シアノ基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基又はハロゲン原子を示し、Dは前述と同じ)

【0045】アゾ顔料としては、式(VIII)で表わされ

【0041】を示し; R₆ はR₄ と同じ意味を示し; R 30 7、R₈、R₉ 及びR₁₀はそれぞれ水素原子、C₁ - C₁₈アルキル基、C₁ - C₄ アルコキシ基、ハロゲン原子 又はトリフルオロメチル基を示す)

【0042】インジゴ顔料としては、式 (VII)で表わされるものが含まれる。

[0043]

【化15】

(VII)

るアゾベンゾイミダゾロンが含まれる。

[0046]

【化16】

H-N

$$N=N-CH$$
 R_{12}
 R_{13}

【0047】 (式中、R12及びR13はそれぞれ水素原 子、ハロゲン原子、C₁ - C₄ アルキル基、C₁ - C₄ アルコキシ基を示す)

*表わされるものが含まれる。

[0049]

10 【化17】

【0048】アントラキノン顔料としては、式(IX)で*

【0050】(式中、Dは前述と同じ)

【0051】フタロシアニン顔料としては、式(X)で

表わされるものが含まれる。

はVを示し; X₂ は-CH (R₁₅) -又は-SO₂ -を 示し; R14は水素原子、C1 - C4 アルキル基、- NH R₁₅、-NHCOR₁₆、-COR₁₆又は式

[0054]

【化19】

【0055】を示し; R₁sは水素原子又はC₁ - C₄ ア ルキル基を示し; R16はC1 - C4 アルキル基を示し; 50

【0053】(式中、 X_1 は H_2 、 Z_n 、 N_i 、 F_e 又 40 R_{17} は水素原子、ハロゲン原子、 C_1 $-C_4$ アルキル基 又はC₁ −C₄ アルコキシ基を示し; zは0又は1を示 し; yは1~4の整数を示す)

> 【0056】ピロロピロール顔料としては、式 (XI) で 表わされるピロロ[3,4-C]ピロールが含まれる。

[0057]

【化20】

【0060】を示し:R1s及びR1sはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、C1 - C1sアルキル基、C1 - C1sアルコキシ基、C1 - C1sアルキルメルカプト基、C1 - C1sアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、フェニル基、トリフルオロメチル基、C5 - C6 シアノアルキル基、- CH=N-(C1 - C1sアルキル)、式【0061】

【化22】

$$-CH = N - R_{20}$$

【0062】、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリア ゾリル基、ピペラジニル基、ピロリル基、オキサゾリル※

※基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、モルホリニル基、ピペラジニル基又はピロリジニル基を示し:GはーCH2 ー、ーCH(CH3)ー、ーC(CH3)2 ー、ーCH=Nー、ーN=Nー、ーOー、ーSー、ーSO-、ーSO2 ー又はーNR24を示し;R20及びR21はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、C1ーC6アルキル基、C1ーC18アルコキシ基30又はシアノ基を示し;R22及びR23はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又はC1ーC6アルキル基を示し;R24は水素原子又はC1ーC6アルキル基を示す)【0063】特に、式(XI)において、K及びJはそれぞれ

【化23】

【0064】を示し: R_{18} 及び R_{19} はそれぞれ水素原子、塩素原子、フッ素原子、 $C_1 - C_4$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノ

基、シアノ基又はフェニル基を示し:Gは、-O-、 $-NR_{24}$ 、-N=N-又は $-SO_2$ -を示し: R_{20} 及びR50 $_{21}$ はそれぞれ水素原子を示し: R_{24} は水素原子、メチル

基又はエチル基を示すものが好ましい。

【0065】本発明で用いる有機顔料には、更に次のも

*【0066】 【化24】

のが含まれる。

R₂

R₁

R₁

R₂

R₂

$$C = C$$

【0067】 【化25】

【0068】 【化26】 18

$$0 = \begin{pmatrix} H & O & H & O \\ N & -N & N & N \\ N & -N & H & N \end{pmatrix}, \quad 20$$

[0069]

【化27】

【0070】 【化28】

【0071】(上記式中、R₁、R₂、R₃、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、K及びJは前述と同じ)

【0072】ラジカル重合、カチオン重合及びアニオン 重合において用いられるビニルモノマーとしては、重合 可能なものであればよく、例えば、エチレン:ブター 1、3ージエン、2ーメチルブター1、3ージエン、2 ークロロブター1、3ージエンのようなジエン類;スチ レン、αーメチルスチレン;アクリル酸、メタクリル 酸、それらのメチルエステル、エチルエステル、ブチル エステルのようなエステル類;アクリルアミド、メタク リルアミド;アクリロニトリル及びメタクリロニトリ ル:ビニルアセテート、ビニルプロピオネートのような 50

ビニルエステル類;メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル類;メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンのようなメチルビニルケトン;アリルアコール、塩化アリル、酢酸アリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンのようなアリル化合物が挙げられる。更にカチオン重合において用いられるモノマーとしては、2ーメチルー2ーオキサゾリンのような環状エーテルあるいはプロピオラクトンのようなラクトン類が、またアニオン重合はおいてはγーメチルーLーグルタミン酸無水物のようなNーカルボキシーαーアミノ酸類などが挙げられる。これら単量体の2つ以上の混合物又は共重合体も使用することができる。

【0073】ラジカル重合において特に好ましいのは、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルである。

[0074]

【実施例】

実施例1

キナクリドン3g、アジピン酸ジクロリド2. Oml及び ピリジン2. OmlをTHF 100ml中に混合し、60 ℃で2時間はげしく攪拌した。次に生成したアシルキナ クリドンを濾過し、THFで洗浄した。これにtーブチ ルハイドロパーオキシド20. Omlと水酸化ナトリウム 40gを混合し、混合物を窒素ガス中20℃で12 時間反応させた。反応終了後、生成物を濾過、メタノー ルとアセトンで洗浄し、室温で乾燥して、tーブチルパ ーオキシエステル基が導入されたキナクリドンを得た。 上記 t ーブチルパーオキシエステル基の導入されたキナ クリドン1.0gとメタクリル酸メチル10.0mlを混 合し、窒素雰囲気下に攪拌しつつ70℃で30分間加熱 した。この反応混合物を過剰のメタノール中にあけ、沈 澱を濾過、乾燥して、ポリメタクリル酸メチルによりグ ラフト化されたキナクリドン顔料1.2gを得た(グラ フト率20%)。

【0075】実施例2

実施例1における、メタクリル酸メチルの代りにアクリル酸アミドを用い、ポリアクリル酸アミドによりグラフ 20ト化されたキナクリドン顔料を得た(グラフト率24%)。

【0076】実施例3

実施例1における、キナクリドンの代りに1,4ージケトピロロピロールを用い、ポリメタクリル酸メチルによりグラフト化されたピロロピロール顔料1.18gを得た(グラフト率18%)。

【0077】実施例4

実施例1における、キナクリドンの代りにビス (クロロフェニル) -1、4-ジケトピロロピロールを用い、メ 30 タクリル酸メチルの代りにメチルビニルエーテルを用いて、ポリメチルビニルエーテルによりグラフト化された対応するピロロピロール顔料1.25gを得た(グラフト率25%)。

【0078】 実施例5

イソブチルビニルエーテルのトルエン溶液(0.5 mol/L)80.0 mlとトリフルオロ酢酸のトルエン溶液(0.08 mol/L)10.0 mlを混合し、これに塩化亜鉛のトルエン溶液(0.10 mol/L)10.0 mlを加え、窒素雰囲気下に0℃で1時間カチオン重合させてリビングポリイ 40 ソブチルビニルエーテルを調製した。このリビングポリマー溶液中へキナクリドン1.0gを加え、0℃で30分間攪拌して反応させた後、反応混合物をメタノール中にあけ、生成物を濾過し、乾燥してポリイソブチルビニルエーテルでグラフト化されたキナクリドン顔料1.15gを得た(グラフト率15%)。

【0079】実施例6

実施例5における、キナクリドンの代りに1、4-ジチオケトピロロピロールを用い、ポリイソブチルビニルエーテルでグラフト化されたピロロピロール顔料1.21gを得た(グラフト率21%)。

24

【0080】実施例7

アセトニトリル100mlに2ーメチルー2ーオキサゾリン0.12mlとパラトルエンスルホン酸の7mmolを混合し、窒素雰囲気下に80℃で20時間重合させた。生成10 したリビングポリマー溶液にキナクリドン1.0gを加え、さらに1時間反応させ、ポリ(2ーメチルー2ーオキサゾリン)でグラフト化されたキナクリドン顔料1.14gを得た(グラフト率14%)。

【0081】実施例8

実施例7における、キナクリドンの代りにペリレンカルボジイミドを用い、ポリ(2ーメチルー2ーオキサゾリン)でグラフト化されたペリレン顔料1.20gを得た(グラフト率20%)。

【0082】比較例1

20 実施例1に対応するように、キナクリドン1g及びポリメタクリル酸メチル0.2gのトルエン溶液80mlをガラスビーズ50gと共に200ml容のガラスビンに入れ、ボールミールにて6時間分散させて分散液を調製した。

【0083】比較例2

実施例2に対応するように、比較例1におけるポリメタクリル酸メチルの代りにポリアクリル酸アミド0.24 gを用いて同様に分散液を調製した。

【0084】比較例3

ビス (クロロフェニル) -1, 4-ジケトピロロピロール1.0 g及びポリメチルビニルエーテル0.25 gのTHF溶液80mlをガラスビーズ50 gと共に200ml容のガラスビンに入れ、ボールミールにて8時間分散させて分散液を得た。

【0085】試験例(分散安定性試験)

実施例1~8で調製したグラフト化された有機顔料及び 比較例1~3で調製した有機顔料各1.0gを分散媒8 0mlに混合し、10分間超音波洗浄器にて分散させて分 散液を調製した。調製した分散液を2日間静置した後、 上澄液中分散されている顔料の量(A)を測定し、使用 した顔料の量(B)に対する重量%(A/B×100) を求めた。結果は表1に示すように、実施例のグラフト 化された顔料は、比較例の単に分散させた顔料よりも明 らかに分散安定性が向上した。

[0086]

【表 1 】

	分 散 液	の組成	分散媒	重量%
	ボリマー 顔料			
実施例1	PMMA+QD	1.2g	トルエン	78%
2	PAA+QD	1.2g	水	63
3	PMMA + DPP	1.2g	THF	85
4	PMVE+Ce2 -DPP	1.25g	тнг	74
5	PIBVE+QD	1.15g	トルエン	.88
6	PIBVE+DPP	1. 21g	T H F	82
7	PMe0Z0+QD	1.14g	THF	76
8	PMeOZO+ペリレン	1.20g	トルエン	68
比較例 1	PMMA 0.2g/QD	l g	トルエン	13
2	PAA 0.2g/QD	l g	水	6

PMMA=ポリメタクリル酸メチル

PAA=ポリアクリル酸アミド

PMVE=ポリメチルビニルエーテル

PIBVE=ポリイソプチルビニルエーテル

PMeOZO=ポリ (2-メチル-2-オキサゾリン)

PMVE 0. 25g/DPP 1g

QD=キナクリドン

DPP=1, 4-ジケトピロロピロール

[0087]

にグラフト化されたポリマーがヒゲ状に多数が覆ってい るので、メタノール、ベンゼンのようなグラフト化され たポリマーの良溶媒中における分散安定性が向上し、ま た樹脂等との相溶性が良い。

【0088】上記試験例の比較例に示したように、グラ

フト化されていない顔料では一部のポリマーが単に顔料 【発明の効果】本発明の方法によれば、有機顔料の表面 30 表面に弱く吸着しているだけであるのに対し、本発明の 顔料表面に重合開始基を導入したものではモノマーの重 合が開始され、顔料表面にポリマーが直接化学結合によ りグラフトされる。グラフト率は0.1~200%、好 ましくは3~80%で調節することができる。

21

THF